Ueber

ω-Derivate der p-Toluylsäure.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Michael Moszczyc

aus Warschau.

Karlsruhe.
Druck der Aktiengesellschaft „Badenia".
1896.

Meiner teueren Schwester

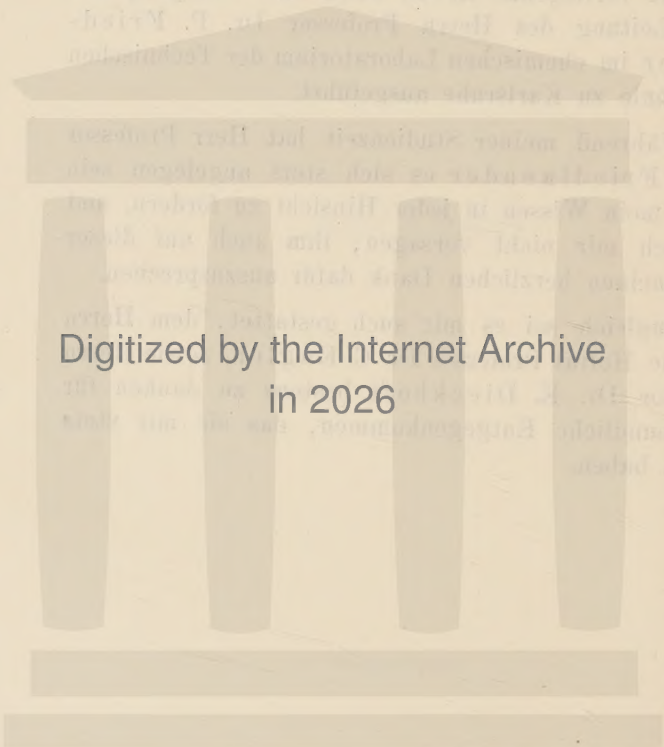
Caecilie

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Während meiner Studienzeit hat Herr Professor Dr. P. Friedlaender es sich stets angelegen sein lassen, mein Wissen in jeder Hinsicht zu fördern, und kann ich mir nicht versagen, ihm auch auf dieser Stelle meinen herzlichen Dank dafür auszusprechen.

Zugleich sei es mir auch gestattet, dem Herrn Geheime Hofrat Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff bestens zu danken für das freundliche Entgegenkommen, das sie mir stets gezeigt haben.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0019

Einleitung.

Das Streben der organischen Chemie, die Constitution der Alkaloide zu erforschen, um Anhaltspunkte zur Erklärung ihrer Enstehung in der Pflanzenwelt zu gewinnen, hat unsere Literatur mit einigen mit mehr oder weniger Erfolg gekrönten Hypothesen bereichert.

Durch die vor drei Jahren erschienene höchst interessante Arbeit von Merling „Ueber die Constitution des Tropins“ *) ist eine nahe Beziehung desselben zu den Derivaten des Benzylamins wahrscheinlich geworden, wenn man das Methyltropidin in der That als Tetrahydrobenzyldimethylamin auffassen darf. Eine Synthese dieses Körpers, vom Benzylamin als Ausgangsproduct auszuführen, schien nach der Erfahrung, welche Bamberger über das Verhalten des Benzylamins gegen Reductionsmittel gemacht hat, einigermassen unwahrscheinlich, doch war es bei der von Baeyer und Aschan constatirten, leichten Reducirbarkeit aromatischer Carbonsäuren nicht ausgeschlossen, dass sich ein Carboxylderivat des Benzylamins etwa durch Natriumamalgam in eine hydrirte Säure werde überführen lassen, aus welcher sich dann durch Kohlensäureabspaltung die gesuchte Verbindung gewinnen liesse.

*) Ber. d. d. chem. G. 24. 3108.

Ich habe desshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Paul Friedlaender zum Zwecke der Hydrirung die noch nicht bekannte ω-Dimethylamin-p-toluylsäure von der Constitutionsformel:

dargestellt und eine Untersuchung über einige ω-Derivate der p-Toluylsäure unternommen.

Zur Gewinnung der genannten Säure schlug ich verschiedene Wege ein. Ein bequem zugängliches Ausgangsmaterial bildet das p-Nitrobenzylchlorid, welches sich leicht mit Dimethylamin unter Austritt von Salzsäure zu p-Nitrobenzyldimethylamin condensiert.

Durch saure Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, entsteht daraus p-Amidobenzyldimethylamin, welches sich wieder in saurer Lösung glatt und ohne Zersetzung diazotieren lässt.

Ich beabsichtigte von der Diazoverbindung durch Sandmeyer'sche Reaction und die darauf folgende Verseifung zu der gesuchten Säure zu gelangen, gab indessen diesen Weg schliesslich auf, weil die Reaction nicht sehr glatt verläuft und die Reinigung des Reactionsproductes Schwierigkeiten bereitet.

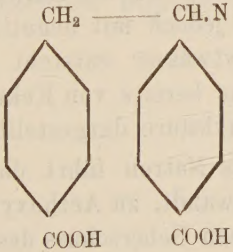
Bequemer zur Darstellung dieser Säure ist folgende Reihe von Reactionen:

p-Tolunitril wurde durch Chlorieren in der Wärme nach den Angaben Mellinghoff's in p-Cyanbenzylchlorid und durch darauf folgendes Verseifen in ω-Chlor-p-

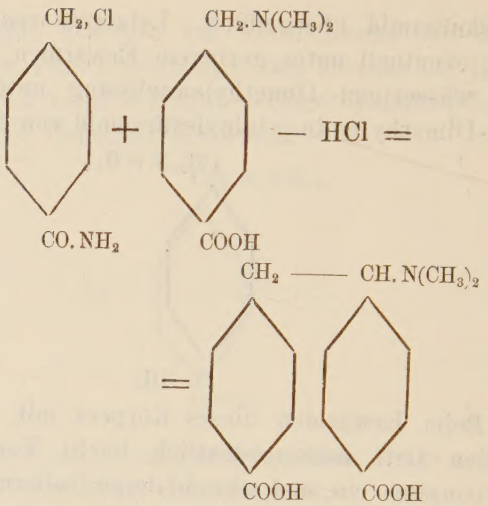
toluylsäureamid übergeführt. Letzteres reagiert sehr leicht, eventuell unter geringem Erwärmen, mit einer 33 % wässerigen Dimethylaminlösung unter Bildung von ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid von der Formel

Beim Erwärmen dieses Körpers mit verdünnten Alkalien tritt ausserordentlich leicht Verseifung zu p-Carbonsäure ein, und, obwohl deren Isolierung in Folge ihrer grossen Löslichkeit im Wasser mit Schwierigkeiten verbunden ist, so liefert doch diese Methode beim vorsichtigen Arbeiten befriedigende Resultate.

Bei einer Verarbeitung des Einwirkungsproductes von Dimethylamin mit ω-Chlor-p-toluylsäureamid wurde neben der eben beschriebenen Säure eine ihr ähnliche neue Säure beobachtet, welche sich durch höheren Schmelzpunkt und schwere Löslichkeit von ihr unterschied. Die Analyse stimmte auf die Formel:



wonach es wahrscheinlich war, dass sich die Verbindung aus gleichen Molecülen ω-Chlor-p-toluylsäureamid nnd ω-Dimethyl-p-toluylsäure unter Austritt von Salzsäure gebildet hatte:



eine Vermuthung, die ich durch die Synthese wahrscheinlich machen konnte.

Die leichte Bildung eines Dibenzylderivates, in diesem Falle eine ω-Dimethylamindibenzyl-p-dicarbonsäure, erinnert an die in mancher Beziehung analoge Bildung des Dinitrostilbens resp. Dinitrodibenzyls aus p-Nitrobenzylchlorid mit Alkalien.

Ich versuchte nachher, ob nicht auch das ω-Chlor-p-toluylsäureamid sich bei der Einwirkung von Alkalien ähnlich verhielte, jedoch mit negativem Erfolg. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht daraus ω-Oxy-p-toluylsäure, welche bereits von Kekulé und Ditmar aus der ω-Brom-p-toluylsäure dargestellt wurde.

Alkoholisches Natron führt dagegen, in berechneter Menge angewandt, zu Aethoxy-p-toluylsäureamid, welches durch einen Ueberschuss desselben zu Aethoxy-p-toluylsäure verseift wird.

In Erwartung grösserer Ausbeute und bequemerer Darstellung der genannten ω-Dimethylamin-p-toluylsäure habe ich noch einen Weg aus der p-Toluylsäure ein-

geschlagen. p-Toluylsäure wurde durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid und dann in ω-Chlor-p-toluylsäurechlorid übergeführt. Durch Erwärmen desselben mit Dimethylamin in Druckflaschen bildete sich das ω-Dimethylamin-p-toluylsäuredimethylamin, das aber nicht isoliert, sondern verseift und auf die oben beschriebene Säure verarbeitet wurde. Es hat sich gezeigt, dass von den drei angewandten Methoden die aus dem p-Tolunitril die besten Resultate liefert.

Die ω-Dimethylamin-p-toluylsäure habe ich der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, fand aber, dass die Einwirkung von Natriumamalgam unter Bedingungen, unter welchen Benzoesäure leicht in Hydrobenzoesäure übergeführt wird, hier zu ganz anderen Resultaten führt, indem schon in der Kälte in verdünnter Lösung Dimethylamin unter gleichzeitiger Bildung von p-Toluylsäure abgespalten wird.

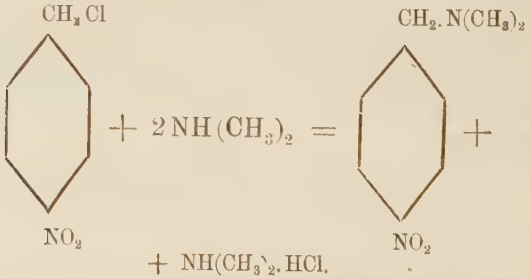
Ein ähnliches Verhalten gegen Natriumamalgam zeigt auch die ω-Anilin-p-toluylsäure, welche durch Verseifen des ω-Anilin-p-toluylsäureamides dargestellt war. Auf eine schwach alkalische Lösung dieser Säure übt Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung aus, bei 50° C. dagegen wird ebenfalls Anilin unter gleichzeitiger Bildung von p-Toluylsäure abgespalten.

Experimenteller Theil.

Versuche zur Darstellung der ω-Dimethylamin-p-toluylsäure aus dem p-Nitrobenzylchlorid.

p-Nitrobenzyldimethylamin.

100 gr p-Nitrobenzylchlorid wurden in einer zum Auflösen ausreichenden Menge abs. Alkohol gelöst und mit 160 gr. 33% wässeriger Dimethylaminlösung in einer Druckflasche während 4—6 Stunden im Wasserbade auf 100° erwärmt. Es war etwas mehr als 2. Mol. Dimethylamin angewandt, um auch die bei der Reaction entstehende Salzsäure zu binden. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



Die dunkelrothe Reactionsflüssigkeit wurde durch Eindampfen vom Alkohol befreit, das p-Nitrobenzyldimethylamin in verdünnter Salzsäure gelöst und von dem unlöslichen schwarzen Brei abfiltrirt. Beim Behandeln des Filtrates mit NaOH scheidet sich das freie p-Nitrobenzyldimethylamin als ein hellgelbes in Wasser schwer lösliches und mit Wasserdämpfen flüchtiges

Oel, von schwachem an Dimethylamin erinnernden Geruch aus, welches der Flüssigkeit durch Aether entzogen wurde.

Das p-Nitrobenzyldimethylamin färbt sich an der Luft allmälig braun, seine Salze, selbst das Platindoppelsalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Durch saure Reductionsmittel wie Zinnchlorür und Salzsäure entsteht daraus p-Amidobenzyldimethylamin.

p-Amidobenzyldimethylamin.

78 gr. p-Nitrobenzyldimethylamin wurden durch allmähliges Eingiessen in eine salzsaure Lösung von 160 gr. $SnCl_2$ reducirt. Durch Abkühlen oder auch Erwärmen des Kolbeninhalts wurde die Reaction reguliert. Nach Verlauf von ca. 1 Stunde war die Reaction vollendet und das Reductionsproduct bildete eine klare, dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, die das salzsaure Salz des p-Amidobenzyldimethylamin vorstellt. Um die Base in freiem Zustande zu erhalten, wurde es durch Eingiessen in eine mässig concen. NaOH zersetzt, und der Flüssigkeit mit Aether entzogen.

Das p-Amidobenzyldimethylamin bildet ein dickflüssiges Oel von stark basischem Geruch, das etwa über 300° C. unter geringer Zersetzung siedet und sich an der Luft allmählig braun färbt. Sämmtliche untersuchte Salze dieser Base sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Krystallisirt erhalten wurde das schwefelsaure Salz.

Das schwefelsaure Salz des p-Amidobenzyldimethylamin.

Die concentrirte alkoholische Lösung des p-Amidobenzyldimethylamin wurde mit einer Lösung von conc. Schwefelsäure in abs. Alkohol 1 : 10 vorsichtig versetzt, worauf das Sulfat als gelbgefärbter krystallinischer Niederschlag ausfiel. Durch allmähligen Zusatz von Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, bei gleichzeitigem Erwärmen resp. Verdampfen des Alkohols wurde der Niederschlag gelöst. Beim Zusatz von Alkohol in die warme wässerige Lösung krystallisirt es in schwach gelbgefärbten glänzenden Blättchen.

Die Schwefelsäure-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3 gr. subst. gaben 0,282 gr. $BaSO_4$ entsprechend 38,66 % SO_4.

Berechnet für: $C_9\ H_{16}\ N_2\ SO_4$.

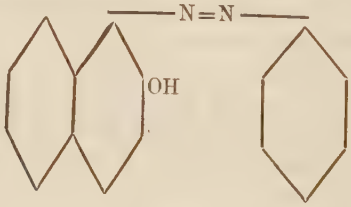
	Gefunden
SO_4 38,79 %;	38,66 %.

In analoger Weise erhielt ich das aus dem p-Nitrobenzylchlorid und Diaethylamin dargestellten p-Nitrobenzyldiaethylamin durch Reduction p-Amidobenzyldiaethylamin, welches ebenfalls ein Oel bildet. Das Oel siedet zwischen 212 und 214° C. bei 40 mm M.St.

In festem Zustande wurde es nicht erhalten.

Beide Verbindungen gehen durch Einwirkung von einem Molecül Nitrit in saurer Lösung glatt und ohne Zersetzung in leicht lösliche sehr beständige Diazoverbindungen über.

Bei der Combination mit β-Naphtöl entstehen rothgefärbte basische Azofarbstoffe. Der Körper:



krystallisirt aus verd. Alkohol in rothen Nädelchen die bei 120° C. schmelzen und liefert leicht lösliche Mineralsalze.

p-Cyanbenzyldimethylamin.

$$(^1)\ CH_2.N(CH_3)_2$$
$$C_6H_4$$
$$(^4)\ CN.$$

Das p-Diazobenzyldimethylaminsulfat, aus dem schwefelsauren Salz des p-Amidobenzyldimethylamin mit 1 Mol. Nitrit in schwefelsaurer Lösung dargestellt, wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction durch Ein-

giessen in eine Kupfercyanürcyankaliumlösung in das p-Cyanbenzyldimethylamin übergeführt. Behufs Reinigung des erhaltenen Productes wurde es mit doppelkohlensaurem Natron erwärmt und der Flüssigkeit mit Aether entzogen. Die Verbindung stellt ein farbloses Oel vor. In festem Zustande wurde es als Platindoppelsalz erhalten, das aus Wasser in gelben verfilzten Nadeln krystallisiert. Sm. P. 205° C.

Die Platinbestimmung ergab: 0,236 gr. Subst. gaben 0,063 gr. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10} H_{13} N_2 Cl_6 Pt$..	
Pt. 26,67 %.	26,69 %.

Ich beabsichtigte, aus dem in oben beschriebener Weise dargestellten ω-Dimethylamin-p-tolunitril, durch Verseifen des Nitrils zu der entsprechenden p-Carbonsäure zu gelangen, gab jedoch diesen Weg auf, weil die Ausbeute an reinem Nitril keine befriedigende Resultate lieferte. Weit günstiger waren die Resultate sowohl was Ausbeute, als Reinheit der dargestellten Körper betrifft, als ich p-Tolunitril als Ausgangsmaterial benutzte.

Darstellung der ω-Dimethylamin-p-toluylsäure aus dem ω-Chlor-p-toluylsäureamid.

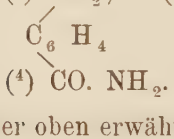
Darstellung des Ausgangsmaterials.

Es wurde p-Tolunitril aus dem p-Toluidin vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt und nach den Angaben Mellinghoff's*) durch Einleiten von Chlor in das ω-Chlor-p-toluylsäureamid übergeführt. Aus letzterem durch Verseifen mit conc. Schwefelsäure wurde das ω-Chlor-p-toluylsäureamid erhalten. Im Laufe der Arbeit hat sich gezeigt, dass das Chloriren des p-Tolunitrils besser vor sich geht und grössere Ausbeute liefert, wenn man das p-Tolunitril statt bis zum Sieden, wie es Mellinghoff angiebt, nur bis auf ca. 200° erwärmt.

*) Ber, 8. d. chem. G. 22. 3208.

Man erhielt auf diese Weise 70 –80 % des angewandten Nitrils an reinem Chlorid, das ohne Umkrystallisieren weiter verarbeitet werden konnte. Auch das Verseifen des Nitrils zur Säureamid mit der 8fachen Menge conc. Schwefelsäure erfordert ca. 20 St. bis zur vollständigen Wirkung.

ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid.



Das nach der oben erwähnten Methode dargestellte ω-Chlor-p-toluylsäureamid wurde mit einem kleinen Ueberschuss von 2. Mol. einer 33 %wässerigen Lösung von Dimethylamin übergossen. Schon nach einigen Minuten erwärmte sich das Gemisch von selbst unter theilweiser Auflösung des ω-Chlor-p-toluylsäureamids und Ausscheidung von grossen Krystallen.

Behufs Vollendung der Reaction wurde das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum volllständigen Auflösen des Chlorids erwärmt, was auch nach ca. 10 Minuten stattfindet. Nach dem Abkühlen der schwach bräunlich gefärbten Lösung erstarrte dieselbe zu einem Reactionsproduct in langen flachen Krystallen, welche sich als sehr leicht in Wasser und Benzol, noch leichter in Alkohohl, Aether, Essigaether löslich ausgezeichnet haben.

Aus wenig Wasser umkrystallisiert zeigte der erhaltene neue Körper den Sm. P. 144° C. und die Analyse bestätigte das erwartete α-Dimethylamin-p-toluylsäureamid.

Die Analyse ergab:

I. 0,2 gr. Subst. gaben 0.4965 gr. CO_2, entsprechend 0,1354 gr. C. und 0,143 gr. H_2O entsprechend 0,0158 gr. H.

II. 0,2 gr. Subst. lieferten 27,9 ccm. Stickstoff bei 16° C. und 747 mm. Bar. entsprechend 0,0319 gr. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{14}N_2O$	
C 67,41 %	67,70 %
H 7,86 %	7,90 %
N 15,73 %	15,95 %

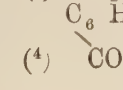
Im Laufe der Arbeit hat sich gezeigt, dass sich nur dann das ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid in der Reactionsflüssigkeit als fester Körper abscheidet, wenn das angewandte Dimethylamin vollständig rein ist. Es standen mir 33 % wässerige Lösungen des Dimethylamins von den Fabriken Kahlbaum und von Merk zur Verfügung.

Während beim Behandeln des ω-Chlor-p-toluylsäureamid mit Kahlbaum'schen Dimethlyamin sofort nach dem Abkühlen das Reactionsproduct sich in Krystallen abgeschieden hat, konnte ich es beim Arbeiten mit der Merk'schen Dimethylaminlösung sogar bei —10° C. nicht erreichen.

In diesem Falle kann man das Reactionsprodukt auf zweierlei Weise isolieren. Man sättigt die Lösung mit Kochsalz und lässt sie über Nacht stehen. Es scheiden sich dann Krystalle vom salzsauren Salz des ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid aus, welches durch verd. NaOH zersetzt und mit Aether ausgezogen das reine Amid liefert. Bequemer ist in diesem Fall die leichte Löslichkeit des Amids in Essigaether zu benutzen. In beiden Fällen habe ich das sich nach dem Abdampfen des Aethers resp. Essigaethers ausgeschiedene Amid aus Benzol umkrystallisiert und bekam es in weissen perlmutterglänzenden Blättchen vom. Sm. P. 144° C.

Die Salze des ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamids lösen sich ausserordentlich leicht im Wasser. Beim Behandeln des Amids mit verd. Alkalien tritt sehr leicht Verseifung zu ω-Dimethylamin-p-toluylsäure ein.

ω-Dimethylamin-p-toluylsäure.



Zur Gewinnung der oben genannten Säure in reinem Zustande wurde das Amid mit überschüssigem Barytwasser bis zum Verschwinden des Amoniakgeruches gekocht, darauf das Baryum mit Schwefelsäure und der eventuelle Ueberschuss der letzteren mit Bleicarbonat niedergeschlagen und abfiltrirt. Im Filtrat war nur das Bleisalz der oben genannten Säure in Wasser gelöst. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas und Abfiltrieren von dem Schwefelblei bekommt man eine wässerige Lösung der oben genannten Säure in ganz reinem Zustande. Da sich indessen wegen der leichten Löslichkeit des Säureamids in Wasser, nur ein Theil desselben aus dem Reactionsproduct abscheidet, kann man dasselbe noch in der Weise verarbeiten, dass man nach dem Vertreiben des Dimethylamins resp. Ammoniak durch Kochen mit $Ba(OH)_2$, möglichst genau mit verd. Schwefelsäure ausfällt. Darauf wird vom $BaSO_4$ abfiltrirt, das salzsaure Salz der Säure mit Ag_2O geschüttelt und das gelöste Silbersalz im Filtrat mit SH_2 zersetzt.

In beiden Fällen erhält man eine wässerige Lösung der Säure, welche auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und in der Wärme mit abs. Alkohol versetzt wurde.

Es erfolgt hierbei eine krystallinische Ausscheidung, welche durch wenig Aether noch beschleunigt werden kann. Durch Wiederholen dieser Operation (Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit abs. Alkohol) kann man die Säure rein krystallinisch erhalten.

Die Elementaranalyse ergab aus:

I. 0,2 gr. Subst. 0,488 gr. CO_2 entsprechend 0,133 gr. C.
und
0,1385 gr. H_2O entsprechend 0,01537 gr. H.

II. 0,3 gr. Subst. lieferten 22 ccm. Stickstoff bei 19° C. und 755 ccm. Bar.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
C. 67,03 %	66,55 %
H. 7,26 %	7,68 %
N. 7,82 %	8,10 %

Die Säure lösst sich ausserordentlich leicht in Wasser, fast gar nicht in dbs. Alkohol und Aether, Benzol, Ligroin etc. Sm. P. 238° C.

Salze der Säure.

Ihre Salze auch die der Schwermetalle sind in Wasser sehr leicht löslich. Leicht löslich sind ferner die Verbindungen mit Mineralsäuren.

Das salzsaure Salz bildet kleine Nädelchen, die bei 260° C. schmelzen.

Das Platindoppelsalz.

$(COOH.C_6H_4CH_2N(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Säure mit Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platindoppelsalz in compakten, gut ausgebildeten gelbeu Krystallen aus, welche leicht in Alkohol, bedeutend schwerer in heissem Wasser löslich sind. Aus letzterem umkrystallisiert, schmelzen sie bei 220—224° C.

Die Platinbestimmung der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab:

0,25 gr. Subst. lieferten nach dem Glühen 0,064 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$2\ (C_{10}H_{14}O,NCl)\ Pt.Cl_4$.	
Pt 25,35 %	25,60 %.

Das Silbersalz erhalten durch Schütteln einer wässerigen Lösung der Säure mit frisch gefülltem Silberoxyd erwies sieh als in Wasser sehr leicht löslich.

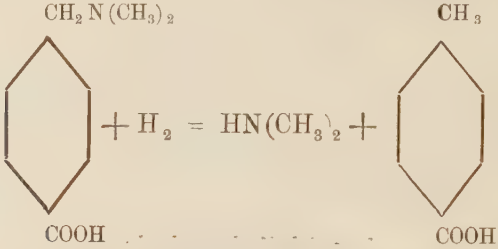
Beim Auskrystallisieren in Vacuumexiccator färbt es sich braun, zur Analyse nicht anwendbar.

Das Pikrinsalz scheidet sich beim Behandeln einer wässerigen Lösung der Säure mit Pikrinsäurelösung, als ein flockiger Niederschlag aus. Aus Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisiert es in gelben flachen Nädelchen, die bei 97° C. schmelzen.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die ω-Dimethylamin-p-toluylsäure.

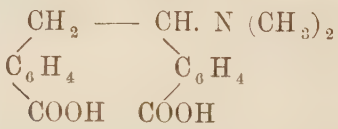
Versetzt man die wässerige Lösung dieser Säure in der Kälte mit Natriumamalgam, so tritt momentan

der Geruch nach Dimethylamin auf und nach dem Ansäuern lässt sich der Flüssigkeit durch Aether p-Toluylsäure von Sm. P. 180° C. entziehen.



Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man auf eine schwach essigsaure Lösung der Säure Natriumamalgam einwirken lässt und auch dann, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit Kohlensäure sättigt und dasselbe Gas während der Einwirkung des Natriumamalgams durch die Flüssigkeit durchleitet. Jedesmal scheidet sich nach dem Ansäuern der Reactionsflüssigkeit p-Toluylsäure aus.

ω-Dimethylamindibenzil-p-dicarbonsäure.



Wie oben erwähnt wurde, zeichneten sich das ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid und die freie Säure durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser aus und ich versuchte desshalb die Mutterlaugen behufs Gewinnung grösserer Mengen der Säure weiter zu verarbeiten.

Es wurden die sämmtlichen Mutterlaugen, aus welchen durch abs. Alkohol die Säure ausgefällt war, zusammengebracht, der Alkohol abdestillirt, dieselben durch darauf folgendes Kochen mit Barytwasser von dem bei der Reaction entstandenem salzsaurem Dimethylamin befreit und in der oben beschriebenen Weise verarbeitet.

(Das entweichende Dimethylamin wurde in verd. Salzsäure 1 : 10 aufgefangen, zur Trockne verdampft

und das salzsaure Dimethylamin mit Chloroform extrahiert.)

Beim Eindämpfen der wässerigen Flüssigkeit schieden sich schon in der Wärme Krystalle aus. Der ausgeschiedene Körper löste sich in Ammoniak, war aus dieser Lösung durch Essigsäure auszufällen, war also als Säure zu betrachten, konnte jedoch durch seine schwere Löslichkeit in Wasser leicht als nicht identisch mit der leicht löslichen ω-Dimethylamin-p-toluylsäure erkannt werden, was auch später die Elementaranalyse bestätigte. Die Lösuug war stark eingeengt und mit NaOH bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht worden. Behufs Gewinnung des neu gebildeten Körpers in freiem Zustande wurde die alkalische Lösung nur bis zur fast neutralen Reaction mit HCl versetzt und dann mit Essigsäure angesäuert und abfiltriert. Aus dem abgekühlten Filtrat scheidet sich dann die freie Säure krystallinisch aus, was noch durch Reiben mit einem Glasstabe an den Wandungen des Gefässes beschleunigt werden kann.

Aus heissem Wasser krystallisiert die Säure in weissen flachen Nädelchen, die bei 268—270° C. schmelzen.

Die Elementaranalyse der bei 120° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

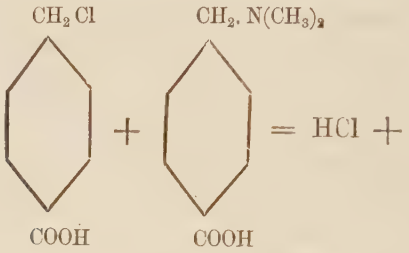
I. 0,2 gr. Subst. gaben 0,504 gr. CO_2 entsprechend 0,1374 gr. C. und 0,11 gr. H_2O entspr. 0,0122 gr. H.

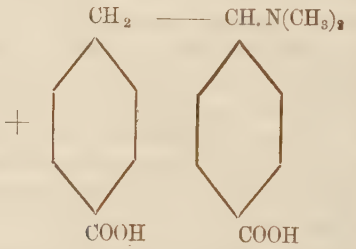
II. 0,2 gr. Subst. lieferten 8,2 ccm. Stickstoff bei 14° C. und 749 mm. Bar.

Berechnet für: $C_{18}H_{19}NO_4$	Gefunden:
C. 69,00%	68,70%
H. 6,07%	6,11%
N. 4,47%	4,75%

Der Analyse nach besitzt der neue Körper die Zusammensetznng $C_{18}H_{19}O_9N$. Um die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, stellte ich folgende Hypothese auf. Noch unverändertes ω-Chlor-p-toluylsaureamid resp. -säure, welche aller Wahrscheinlichkeit nach sich in der Mutterlauge befand, wirkte beim Kochen mit NaOH auf die sich gebildete und in der Lösung

vorhandene ω-Dimethylamin-p-toluylsäure nach folgender Gleichung:





Diese Säure entspricht der empirischen Formel $C_{18}H_{19}NO_4$ und wurde als ω-Dimethylamindibenzyl-p-dicarbonsäure bezeichnet. Dieselbe ist in Benzol, Xylol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Aether unlöslich, schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Essigsäure.

Salze der Säure.

Das salzsaure Salz der genannten Säure krystallisiert aus Wasser in weissen Nadeln die bei 227° C. schmelzen.

Das Ammoniumsalz der Säure ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen seiner Lösung auf dem Wasserbade verliert es sein Amoniak und die freie Säure scheidet sich wieder aus.

Das Pikrat ist für die Säure sehr charakteristisch, indem es sehr schwer in Wasser löslich ist und selbst in der Wärme aus sehr verdünnter Lösung ausfällt. Aus Wasser krystallisiert es in schönen gelben Blättchen, die bei 212° C. schmelzen.

Das Silbersalz, erhalten aus der wässerigen Lösung der Säure durch Silbernitrat ist in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich.

Platindoppelsalz.

Die salzsäure Lösung der Säure mit Platinchloridlösung versetzt, bildet eine schwer in Wasser lösliche Doppelverbindung von Sm. P. 205—210°, welche ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

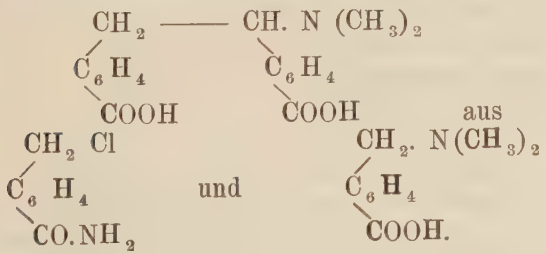
Die Platinbestimmung ergab:

0,303 gr. Subst. gaben nach dem Glühen 0,059 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{19}O_4,N)_2\ (HCl)_2\ PtCl_4$,	
Pt. — 18,78 %	19,47 %.

Nachdem die Bildung der oben beschriebenen Säure durch Analysen bestätigt wurde, sind einige Versuche zum Synthetischen Aufbau derselben aus dem vermuthlich in der Mutterlauge unangegriffen gebliebenen ω-Chlor-p-toluylsaureamid und der ω-Dimethyl-p-toluylsäure vorgenommen worden.

Synthetischer Aufbau der Säure:



Es wurden gleiche Gewichtstheile des ω-Chlor-p-toluylsäureamid und ω-Dimethyl-p-toluylsäure in ein Kölbchen zusammengebracht und mit Wasser übergossen. Beim Zusatz von wenig verd. NaOH und Erwärmen löst sich das Amid auf unter Entwicklung von Ammoniak. Es wurde bis zum vollständigen Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure nur fast bis zur neutralen Reaction versetzt. Beim vorsichtigen Aussauern mit Essigsäure fiel ein krystallinischer weisser Körper vom Sm. P. 265—268° C., welches ohne weitere Rei-

nigung bei 110° C. getrocknet zur Verbrennung angewendet, folgende Resultate ergab:

0,109 gr. Subst. lieferten 4,4 ccm. Stickstoff bei 16° C. und 760 mm. Bar. entsprechend 0,005128 gr. N.

0,2 gr. Subst. gaben 0,504 gr. CO_2 entsprechend 0,1374 gr. C. und 0,104 gr. H_2O entsprech. 0,0115 gr. H.

Berechnet für: $C_{18}H_{19}O_4N$	Gefunden:
C. — 69,00 %	68,70 %
H. — 6,07 %	5,75 %
N. — 4,47 %	4,69 %.

Platindoppelverbindung.

$$\left[\begin{array}{l} CH_2.C_6H_4.COOH \\ | \qquad\qquad HCl \\ (CH_3)_2NCH.C_6H_4.COOH \end{array}\right]_2 PtCl_4$$

Dargestellt in schon erwähnter Weise stimmte es seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach mit jenem überein.

Die Substanz ohne weitere Reinigung bei 110° getrocknet und analysirt ergab:

0,2085 gr. Subst. gaben 0,38 gr. Pt.

Berechnet für: $(C_{18}H_{19}O_4N)_2, (HCl)_2PtCl_4$,	Gefunden:
Pt. 18,78 %	18,22 %.

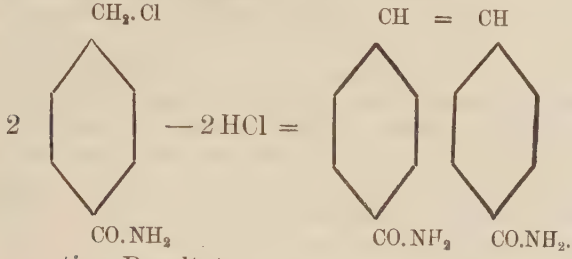
Auch die übrigen Salze aus der synthetisch dargestellten Säure stimmten mit denjenigen der, wie bereits oben erwähnt, auf anderem Wege gewonnenen Säure vollkommen überein, wodurch die Bildung der ω-Dimethylamindibenzyl-p-dicarbonsäure bewiesen ist.

Einige Derivate des ω-Chlor-p-Toluylsäureamides.

ω-Oxy-p-toluylsäure.

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2OH \\ COOH. \end{cases}$$

Der Versuch aus zwei Molecülen ω-Chlor-p-toluylsäureamid durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure zu einer Stilben-p-dicarbonsäure resp. deren Amid zu gelangen nach der Gleichung:



ergab negative Resultate.

Nach siebenstündigem Kochen des Chlorids mit grossem Ueberschuss von Ba OH_2 schied sich aus der Reactionsflüssigkeit nach dem Ansäuern mit HCl ein weisser flockiger Niederschlag ab, welcher der Flüssigkeit durch Aether entzogen den Sm. P. 181° C. zeigte. Das gesammte Verhalten des Körpers stimmt mit der bereits von Kekulé und Ditmar aus Benzylbromid-p-carbonsäure in derselben Weise erhaltenen ω-Oxy-p-toluylsäure überein.

Die Analyse bestätigte die Bildung der Säure indem:

0,2 gr. Subst. 0,468 gr. CO_2 bezw. 0,127 gr. C. und 0,099 gr. H_2O bezw. 0,011 gr. H ergaben.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_8O_3$	
C. 63,16%	63,50%
H. 5,50%	5,26%

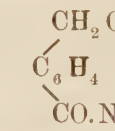
Einwirkung von alkoholischem Natron auf ω-Chlor-p-toluylsäureamid.

Es hat sich gezeigt, dass beim Behandeln des Chlorids mit einer 2%igen Lösung von met. Natrium in gewöhnlichem Alkohol, also mit einer Lösung, welche gleichzeitig Natriumalkoholat und alkoholische Natronlauge enthält, sich die ω-Aethoxy-p-toluylsäure bildet, dagegen bei Einwirkung der berechneten Menge Natrium in abs. Alkohol die Amidogruppe unangegriffen bleibt

und eine Bildung von ω-Aethoxy-p-toluylsäureamid erfolgt.

In beiden Fällen wird das ω-Chlor-p-toluylsäureamid mit entsprechend dargestelltem alkoholischen Natron nur bis zur Ausscheidung des Kochsalzes erwärmt. Dieser Moment ist leicht zu bestimmen, da vorher die erwärmte Lösung vollständig klar wird. Man verdampft dann den Alkohol auf dem Wasserbade nimmt den Rückstand mit Wasser auf und säuert an. Der freie Ester scheidet sich aus und kann der Flüssigkeit durch Aether oder Benzol entzogen oder auch direct durch Aufkochen der Lösung und Abfiltrieren auskrystallisiert werden.

ω-Aethoxy-p-toluylsäureamid.



Krystallisiert aus Wasser in langen glänzenden weissen prismatischen Nadeln, die bei 112° C. schmelzen.

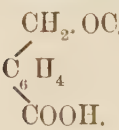
Die Analyse ergab:

0,2 gr. Subst. lieferten 14,3 ccm. Stickstoff bei 16° C. und 750 mm. Bar. entsprechend 0,0159 gr. N.

0,15 gr. Subst. gaben 0,3675 gr. CO_2 oder 0,0002 gr. C. und 0,100 gr. H_2O oder 0,0111 gr. H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{13}O_2N$	
C. 67,03%	66,80%
H. 7,26%	7,40%
N. 7,82%	7,95%

ω-Aethoxy-p-toluylsäure.



Weisse perlmutterglänzende Blätter, die in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 87C° schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,15 gr. Subst. gaben 0,3665 gr. CO_2 bezw. 0,0999 gr. C. und 0,094 gr. H_2O resp. 0,0104 gr. H.

II. 0,12 gr. Subst. gaben 0,292 gr. CO_2, resp. 0,0796 gr. C. und 0,074 gr. H_2O resp. 0,008 gr. H.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{12}O_3$	I.	II.
C. 66,66 %	66,60 %,	66,33 %
H. 6,66 %	6,93 %.	6,66 %

Einwirkung von Anilin auf das ω-Chlor-p-toluylsäureamid.

Anilin löst das ω-Chlor-p-toluylsäureamid leicht auf und je nach den Bedingungen wird nur Chlor durch den Anilinrest ersetzt oder auch die Amidogruppe dabei eliminiert.

Ersteres findet beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade statt, letzteres bei höherer Temperatur. Beide Körper stellt man in der Weise dar, dass man einen kleinen Ueberschuss von Anilin anwendet und denselben mit Wasserdampf dann übertreibt.

Behufs Verdünnung wendet man Alkohol an.

ω-Anilin-p-toluylsäureanilid.

In Wasser fast unlöslich krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten weissen Krystallen die bei 183° schmelzen.

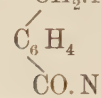
Analyse ergab:

I. 0,15 gr. Subst. lieferten 12 ccm. Stickstoff bei 16° C. und 747 mm. Bar. entsprechend 0,0137 gr. N.

II. 0,1 gr. Subst. gaben 0,291 gr. CO_2 oder 0,07936 gr. C. und 0,055 gr. H_2O oder 0,00611 gr. H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{18}N_2O$	
C. 79,47 %	79,36 %
H. 5,96 %	6,11 %
N. 9,27 %	9,13 %.

ω-Anilin-p-toluylsäureamid.



In vorher beschriebener Weise dargestellt, ist dasselbe in Wasser Benzol und Ligroin fast unlöslich, reichlich in Chloroform leicht in Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in schwach bräunlich gefärbten blättrigen Krystallen, die bei 150° C. schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,2 gr. Subst. (bei 100° getrocknet) lieferten 22 ccm. Stickstoff bei 13° C. nnd 745 mm. Bar. entsprechend 0,02545 gr. N.

II. 0,1 gr. Subst. gaben 0,272 gr. CO_2, resp. 0,07418 gr. C. und 0,057 gr. H_2O resp. 0,00633 gr. H.

Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden:
C. 74,33%	74,18%
H. 6,18%	6,33%
N. 12,42%	12,70%

ω-Anilin-p-toluylsäure.

Zur Verseifung des ω-Anilin-p-toluylsäureamides zu ω-Anilin-p-toluylsäure eignet sich eine 10% H_2SO_4 Lösung am besten. Nach ca. 2stündigem Kochen des Amids am Rückflusskühler mit der 25fachen Gewichtsmenge dieser Säure ist die Verseifung vollendet.

Beim Abstumpfen eines Theiles der Säure mit Amoniaklösung zeigen sich Krystalle der sich abscheidenden Säure. Behufs Reinigung löst man sie in sehr wenig überschüssiger Ammoniaklösung, filtrirt und fällt mit Schwefelsäure wieder aus.

Die Säure ist in Wasser fast nnlöslich, schwer in Benzol und Chloroform, dagegen in Alkohol, Aether

und Xylol leicht löslich. Aus letzterem krystallisiert sie in glänzenden weissen Blättchen, die bei 185° C. schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2 gr. Subst. gaben 0,543 gr. CO_2 resp. 0,148 gr. C. und 0,105 gr. H_2O resp. 0,116 gr. H.

0,2 gr. Subst. lieferten 10,2 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 751 mm Bar. entsprechend 0,01186 gr. N.

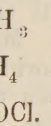
Berechnet für: $C_{14}H_{13}O_2N$	Gefunden:
C. 74,00%	74,00%
H. 5,72%	5,80%
N. 6,15%	5,93%

Einwirkung von Natriumamalgam auf die ω-Anilin-p-toluylsäure.

Nachdem die Reduction der ω-Dimethylamin-p-toluylsäure zu negativen Resultaten führte, versuchte ich die ω-Anilin-p-toluylsäure, welche eine secundäre Amidgruppe in der Seitenkette erhält, derselben Operation zu unterwerfen. Es hat sich aber gezeigt, dass während bei gewöhnlicher Temperatur das Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung der Säure ohne Wirkung bleibt, dasselbe das Anilin bei Erwärmen der Lösung auf ca. 30°—50° unter gleichzeitiger Bildung von p-Toluylsäure abspaltet. Die Bildung des Anilins war durch Ueberführen mittelst Diazobenzolsulfosäure in einen Azofarbstoff, die der p-Toluylsäure durch den Schmelzpunkt bestätigt.

Darstellung der ω-Dimethylamin-p-toluylsäure aus der p-Toluylsäure.

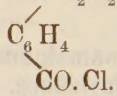
p-Toluylsäurechlorid.



In einem Kolben wurde p-Toluylsäure gebracht und eine berechnete Menge phosphorpeutachlorid portionenweise unter Umschütteln des Kolbens eingetragen,

wobei die p-Toluylsäure unter Bildung von Chlorid sich auflöst. Das entstandene p-Toluylsäurechlorid durch fractionierte Destillation vom $POCl_3$ getrennt und gereinigt, stellt eine klare farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit vor, die bei 222—224° C. ohne Zersetzung überdestilliert. Es wurden 92% der angewendeten p-Toluylsäure als reines Chlorid erhalten, welches durch wiederholtes Chlorieren in ω-Chlor-p-toluylsäurechlorid übergeführt wurde.

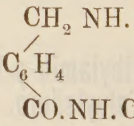
ω-Chlor-p-toluylsäurechlorid.



p-Toluylsäurechlorid wurde mit der für 2 Mol. berechneten Menge Chlor in der Siedehitze wiederholt chloriert.

Beim Destillieren des Rohchlorids war keine constante Temperatur zu bemerken. Die Destillation fing bei 230° C. an und war bei 270 vollendet. Es wurde nur die höher siedende Fraction 265—270° C. weiter verarbeitet. Behufs näherer Charakterisirung des neu entstandenen Körpers wurde das Anilid desselben dargestellt.

ω-Anilin-p-Toluylsäureanilid.



Lässt man auf das ω-Chlor-p-Toluylsäurechlorid Anilin einwirken, so tritt eine Verseifung unter starker Wärmeentwicklung ein. Man verfährt am besten folgendermassen: das Chlorid wird mit überschüssigem kaltem Wasser übergossen und unter kräftigem Rühren Anilin langsam zugesetzt. Man erhält das Anilid in Form von harten erbsengrossen Körnern, die aus dem Kölbchen leicht zu entfernen sind. Aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, scheidet es sich beim Abkühlen in

gut ausgebildeten weissen Krystallen aus, die bei 183° C. schmelzen, was mit dem aus dem ω-Chlor-p-toluylsäureamid dargestellten Körper übereinstimmt.

Die Analyse ergab:

0,3 gr. Subst. lieferten 25,2 ccm. Stickstoff bei 21° C. und 751 mm. Bar. entsprechend 0,03817 gr. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{28}N_2O$	
N. 9,27%	9,39%

ω-Dimethylamin-p-toluylsäure.

13 gr. der zwischen 265—270° C. siedenden Fraction des ω-Chlor-p-toluylsäurechlorid wurden mit 4 Mol. Dimethylamin in einer Druckflasche einige Stunden im Wasserbade erwärmt und die schwach gelbgefärbte Reactionsflüssigkeit ohne das entstandene ω-Dimethylamin-p-toluylsäuredimethylamin zu isolieren, durch Kochen mit Barytwasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches zn ω-Dimethylamin-p-toluylsäure verseift, welche in schon erwähnter Weise isolirt und in Form ihres Platinsdoppelsalzes analysiert wurde.

Diese Bestimmung ergab:

0,218 gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben nach dem Glühen 0,054 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
Pt. 25,35%	24.77%.

Im Laufe meiner Arbeit wurden dargestellt und untersucht:

1. p-Nitrobenzyldimethylamin, ein hellgelbes mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel.
2. p-Amidobenzyldimethylamin, ein dickflüssiges Oel, siedet über 300° C. unter geringer Zersetzung.
3. Das schwefelsaure Salz des p-Amidobenzyldimethylamins, schwach gelb gefärbte glänzende Blättchen.
4. p-Amidobenzyldiäthylamin Oel siedet bei 212 bis 214° C. bei 40 mm. Bar.

5. β-Naphtolfarbstoff aus dem p-Diazobenzyldimethylaminsulfat, rother basischer Farbstoff.
6. Platindoppelverbindung des p-Cyanbenzyldimethylamins, gelbe verfilzte Nadeln vom Sm. P. 205° C.
7. ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid, aus Wasser lange flache Krystalle von Sm. P. 144° C.
8. ω-Dimethylamin-p-toluzlsäure, weisse Krystalle von Sm. P. 238° C.
9. Das salzsaure Salz, kleine Nädelchen Sm. P. 260°.
10. Das Platindoppelsalz Sm. P. 220—224° C.
11. Das Pikrat, gelbe flasche Nädelchen Sm. P. 97° C.
12. ω-Dimethylamindibenzyl-p-dicarbonsäure, weisse flache Nädelchen. Sm. P. 268—270° C.
13. Das salzsaure Salz weisse Nadeln Sm. P. 227° C.
14. Das Pikrat, schwer in Wasser lösliche gelbe Blättchen Sm. P. 212° C.
15. Platindoppelsalz Sm. P. 205—210° C.
16. Synthetische Darstellung der ω-Dimethylamindibenzyl-p-dicarbonsäure.
17. ω-Aethoxy-p-toluylsäure, weisse perlmutterglänzende Blätter Sm P. 87° C.
18. ω-Aethoxy-p-toluylsäureamid weisse prismatische Nadeln Sm. P. 112° C.
19. ω-Anilin-p-toluylsäureanilid Sm. P. 183° C.
20. ω-Anilin-p-toluylsäureamid, bräunlich gefärbte blättrige Krystalle Sm. P. 150° C.
21. ω-Anilin-p-toluylsäure, glänzende weisse Blättchen Sm. P. 185° C.
22. p-Toluylsäurechlorid, farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit Sch. P. 222—224° C.
23. ω-Chlor-p-toluylsäurechlorid farblose Flüssigkeit, ohne konstanten Siedepunkt.